

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 534 235 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92115458.9

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08J 3/00, B29C 47/76

(22) Anmeldetag: 10.09.92

(30) Priorität: 25.09.91 DE 4131872

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.03.93 Patentblatt 93/13

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Farwerck, Karl-Peter  
Enzingerstrasse 32  
W-6520 Worms 21(DE)  
Erfinder: Lauke, Harald, Dr.  
Sophienstrasse 10  
W-6800 Mannheim 1(DE)  
Erfinder: McKee, Graham Edmund, Dr.  
Kastanienweg 8  
W-6940 Weinheim(DE)  
Erfinder: Seitz, Friedrich, Dr.  
Von-Wieser-Strasse 1  
W-6701 Friedelsheim(DE)  
Erfinder: Guentherberg, Norbert, Dr.

Nachtigallenweg 44  
W-6720 Speyer(DE)  
Erfinder: Ohlig, Hilmar  
Laendelstrasse 60  
W-6750 Kalserslautern(DE)  
Erfinder: Besecke, Siegmund, Dr., p.A. Erich  
Besecke  
Niborgstrasse 11  
W-3250 Hameln(DE)  
Erfinder: Kroeger, Harald  
Joseph-Haydn-Strasse 23  
W-6707 Schifferstadt(DE)  
Erfinder: Loth, Wolfgang, Dr.  
Weinstrasse Sued 58  
W-6702 Bad Duerkheim(DE)  
Erfinder: Niessner, Norbert, Dr.  
Buhl'scher Hof 10  
W-6701 Friedelsheim(DE)  
Erfinder: Schlemmer, Lothar  
Dulsbergstrasse 1a  
W-6701 Maxdorf 2(DE)  
Erfinder: Wagner, Daniel, Dr.  
Im Roehrich 67  
W-6702 Bad Duerkheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Thermoplaste.

(57) Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten durch Compoundierung von mechanisch teilweise entwässerten Kautschuk-Latices in thermoplastische Polymere oberhalb der Erweichungspunkte der thermoplastischen Polymere, indem man die Kautschuke vor der Einmischung in die thermoplastischen Polymere in einem Extruder teilweise entwässert und das verbliebene Restwasser während der Compoundierung durch Entgasungsvorrichtungen vor und nach der Einmischstelle entfernt.

EP 0 534 235 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten durch Compoundierung von mechanisch teilweise entwässerten Kautschuk-Latices in thermoplastische Polymere oberhalb der Erweichungspunkte der thermoplastischen Polymere.

Das Zumischen von kautschukartigen Polymeren zu Thermoplasten zur Schlagzähmodifizierung von Thermoplasten ist lange bekannt. Üblicherweise wird dabei der Mischvorgang auf einem Extruder durchgeführt. Da der zu compoundierende Kautschuk in der Regel, bedingt durch seine Herstellung, als wäßrige Dispersion anfällt, hat man Verfahren zur Wasserentfernung auf Extrudern entwickelt.

In der DE-A 2,037,784 ist ein Verfahren zum Einarbeiten von Kautschuk in einen thermoplastischen Kunststoff beschrieben, bei dem Kautschuk aus einem Latex gefällt, mechanisch getrocknet und bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes des thermoplastischen Kunststoffes in letzteren eingemischt wird. Hierbei wird der Kautschuk vor dem Einmischen in den thermoplastischen Kunststoff teilweise getrocknet. Das restliche Wasser wird dann während oder nach dem Einmischen in den thermoplastischen Kunststoff entfernt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die im Kautschuk vorhandenen Verunreinigungen wie Elektrolyte im Endprodukt verbleiben. Ferner werden der Kautschuk und das thermoplastische Polymere nicht ausreichend homogen gemischt, was zu nicht befriedigenden Werten einiger physikalischer Eigenschaften wie der Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit, multiaxialen Zähigkeit oder dem Glanz führt.

Andere bekannte Verfahren bzw. Vorrichtungen zum mechanischen Entwässern von feuchten Latices, z.B. beschrieben in der US-A 4 110 843 und in Advances in Polymer Technology 3 (1983) 41, haben die Nachteile, daß die in den Latices vorhandenen Elektrolyte nicht ausreichend entfernt werden und durch die hohen Betriebstemperaturen Schädigungen des Kautschuks, beispielsweise durch Hydrolyse, auftreten können.

Der Erfindung lag daher ein Verfahren als Aufgabe zugrunde, das die genannten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten durch Compoundierung von mechanisch teilweise entwässerten Kautschuk-Latices in thermoplastische Polymere oberhalb der Erweichungspunkte der thermoplastischen Polymere gefunden, indem man die Kautschuke vor der Einmischung in die thermoplastischen Polymere in einem Extruder teilweise entwässert und das verbliebene Restwasser während der Compoundierung durch Entgasungsvorrichtungen vor und nach der Einmischstelle entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man vorteilhaft so aus, daß in einem Seitenextruder der Kautschuk mechanisch teilweise entwässert wird und das Ende dieses Extruders in einen anderen (Haupt-) Extruder mündet, in dem der Kautschuk mit dem thermoplastischen Polymer eingemischt wird.

Wesentlich hierbei ist, daß man im Hauptextruder vor und nach der Einmischstelle mindestens eine Entgasungsstelle anbringt.

Zweckmäßig bringt man im Seitenextruder im Bereich des mittleren Drittels des Extruders eine Rückhalteschnecke an, an der ein Teil des im Kautschuk befindlichen Wassers und darin gelöste Bestandteile wie Elektrolyte abgeführt werden. In der Regel entfernt man im Seitenextruder 0,1 bis 90, bevorzugt 20 bis 70, besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-% des im Kautschuk enthaltenen Wassers.

Die Temperatur im Seitenextruder wählt man in der Regel so, daß die Austrittstemperatur des teilweise entwässerten Kautschuks nicht über 100 °C, bevorzugt nicht über 80 °C beträgt. Dabei führt man im allgemeinen keine Wärme von außen zu, sondern kühlt vorzugsweise das Gehäuse nach an sich bekannten Methoden auf Raumtemperatur.

Die teilweise Entwässerung erreicht man in der Regel durch Druckaufbau an Abstauerelementen. Die entsprechenden Maßnahmen hierzu sind dem Fachmann geläufig.

Man kann den Druck je nach rheologischem Verhalten des Kautschuks durch unterschiedliche Anordnung von Schnecken- und Knetelementen aufbauen. Beispielsweise kann man die Stauwirkung durch den Einbau folgender, dem Fachmann bekannten Elemente erreichen: Schneckenelemente mit sehr kleiner Steigung in Förderrichtung - neutraler Knetblock mit breiten Knetscheiben (nichtfördernd) - Knetblock mit einem Knetscheibenversatz, der einer Steigung entgegen der Förderrichtung entspricht - Schneckenelement mit Steigung entgegen der Förderrichtung. Die Stauwirkung kann man durch die Kombination dieser Elemente als auch durch deren Länge weiter steuern.

Das Wasser läßt man im allgemeinen durch Stopfschnecken entweichen, wobei der Kautschuk zurückgehalten wird. In der Regel reicht es aus, eine Stopfschnecke im Bereich der Hälfte der Länge des Extruders anzubringen.

Die Positionierung des Seitenextruders am Hauptextruder ist nicht kritisch. Man bevorzugt dabei im allgemeinen den Bereich des mittleren Drittels der Länge des Hauptextruders.

Im Hauptextruder entfernt man zweckmäßig den überwiegenden Teil des Restwassers, insbesondere 30 - 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.-% über eine Entgasungsstelle vor der Einmischstelle, d.h.

ein Teil des Wassers wird gegen den Schmelzestrom transportiert ("Rückwärtsentgasung"). In der Regel ist es dabei von Vorteil, wenn man die Entgasung vor der Einmischstelle bei vermindertem Druck im Bereich von 90 kPa bis 1 kPa, bevorzugt von 75 bis 10 kPa durchführt. Die Entgasungsstelle bringt man im allgemeinen im ersten Drittel der Länge des Extruders an, besonders bevorzugt ist der Übergangsbereich zwischen dem ersten und dem zweiten Drittel, und vorzugsweise zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  der Länge des Extruders vor der Einmischstelle.

Das verbleibende Restwasser und sonstige flüchtige Bestandteile entfernt man vorzugsweise durch Entgasung nach der Einmischstelle, bevorzugt durch eine Entgasungsstelle. Die Entgasungsstelle bringt man zweckmäßig im Bereich des letzten Sechstels der Länge des Hauptextruders an. In der Regel entgast man auch hier vorteilhaft bei vermindertem Druck von 90 bis 1, insbesondere von 75 bis 10 kPa.

Die Temperatur im Hauptextruder wählt man in der Regel oberhalb des Erweichungspunktes des Thermoplasten. Bevorzugt wählt man dabei Temperaturen im Bereich über 180 °C, besonders bevorzugt über 200 °C. Die Obergrenze des Temperaturbereiches richtet sich nach der Beschaffenheit der eingesetzten Polymere. Man bevorzugt dabei Temperaturen, bei denen keine Schädigung des thermoplastischen Polymers und des Kautschuks auftritt. Im allgemeinen wählt man Temperaturen im Bereich von 180 bis 350 °C.

Die Art der Extruder ist nicht kritisch. Neben handelsüblichen Einschneckenextrudern, kann man auch Doppelschneckenextruder, die gleichsinnig drehend und ineinandergreifend, als auch gegenläufig kämmend sowie nicht kämmend sein können, verwenden. Die entsprechenden Schnecken- und Knetelemente wählt man je nach dem rheologischen Verhalten der Kautschuke und thermoplastischen Polymere. Die Entgasungsstellen versieht man in der Regel mit den in der Praxis üblichen Stopfschnecken. Die Wahl der einzelnen Elemente und deren Anordnung im Extruder sind dem Fachmann geläufig.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man im Prinzip alle thermoplastischen Polymere verwenden, wobei man im allgemeinen amorphe Polymere bevorzugt. Beispielsweise seien genannt: Polymethylmethacrylat; Copolymere aus Methylmethacrylat und homologe C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure; Copolymere aus Styrol und Acrylnitril (SAN-Polymere) sowie aus Styrol und Methylmethacrylat, Butadien, Maleinsäureanhydrid,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernalkylierten und kernchlorierten Styrolen; Polystyrol; Polyvinylchlorid; Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid, Propylen und Vinylestern; bevorzugt sind Polymethylmethacrylat und SAN-Polymere.

Als Kautschuke kann man beispielsweise Naturkautschuk, Polybutadien, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Polyorganosiloxane ("Silikonkautschuke"), Polyisopren, Copolymere aus Butadien, Styrol und Acrylnitril, Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polyethylhexylacrylat sowie Copolymere von Acrylestern mit Butadien, Styrol, Acrylnitril und Vinylethern einsetzen.

Den Anteil an Kautschuk in der gesamten Formmasse wählt man in der Regel im Bereich von 5 bis 95, bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%.

Im allgemeinen setzt man durch Emulsionspolymerisation hergestellte Acrylat- und Butadienkautschuke ein.

Als Kautschuke eignen sich in der Regel ein- und mehrstufig aufgebaute Polymere, bevorzugt mehrstufig aufgebaute. Diese bestehen im allgemeinen aus einem inneren, elastomeren Kern und einer äußeren, harten, nicht-elastomeren Hülle. Des weiteren kann man solche Kautschuke verwenden, die aus mehreren alternierenden elastomeren und nicht-elastomeren Stufen aufgebaut sind, mit der Maßgabe, daß die letzte Stufe eine nicht-elastomere Hülle ist.

Die Monomeren der elastomeren Phasen wählt man in der Regel so, daß das Elastomer eine Glasübergangstemperatur von weniger als 10 °C aufweist. Hierzu baut man die elastomere Phase in der Regel im Falle von Kautschuken auf Acrylatbasis zu wenigstens 90 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 96 Gew.-% aus monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren auf. D.h. solche Monomere, die radikalisch polymerisierbar bzw. copolymerisierbar sind, und die nur eine polymerisationsfähige Gruppe, beispielsweise eine Vinyl-, eine Vinyliden- oder eine Ethylidengruppe, enthalten.

Wenigstens die Hälfte, vorzugsweise 60 - 99,8 Gew.-% dieser Monomeren besteht im allgemeinen aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylestern der Acrylsäure wie Ethylacrylat, Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Als Comonomere in den Elastomerphasen wählt man beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylcarbazol, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester weiterer Fettsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen wie Vinylbutyrat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Methacryl-, Malein-, Fumar- und Itaconsäure, substituierte (Meth)Acrylamide und Olefine wie Ethylen.

Für den Aufbau der nicht-elastomeren (harten) Phase der Kautschuke wählt man in der Regel Methylmethacrylat und/oder Styrol als Monomere. Diese Monomere können auch copolymerisiert werden. Als Comonomere eignen sich im allgemeinen Acryl- und Methacrylsäure sowie deren C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester,

Acrylnitril, Methacrylnitril, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl- und N-Aryl-substituierte Acryl- und Methacrylamid wie N-Phenylacrylamid, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, N-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und N-Aryl-substituierte Maleinimide wie N-Methylmaleinimid, N-Cyclohexylmaleinimid, N-Phenylmaleinimid, Maleinsäureanhydrid, alpha-Methylstyrol und Vinylacetat.

5 Der Anteil an Methylmethacrylat bzw. Styrol bei derartigen Copolymerisationen beträgt in der Regel 60 bis 100 Gew.-%, den Anteil der Comonomeren wählt man im allgemeinen im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%.

Bevorzugt wählt man die Monomeren so, daß die harte Phase eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60 °C aufweist.

Den Anteil an nicht-elastomeren harten Phasen wählt man in der Regel im Bereich von 20 bis 80, 10 bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des mehrphasigen Kautschuks.

Als Kautschuke auf Butadienbasis wählt man im allgemeinen Homo- oder Copolymerisate des Butadiens mit bis zu 35 Gew.-% damit polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie Ethylen, Propylen, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate.

Weiterhin kann man beim Aufbau der elastomeren Phasen aller Kautschuke, insbesondere der Acrylat- und Butadien-Kautschuke, Vernetzungsmittel verwenden. Beispielfhaft seien folgende Vernetzer genannt: 15 Divinylbenzol, Butandiolmethacrylat, Hexandiolmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythritetraacrylat und Pentaerythritetramethacrylat. Weitere Vernetzer finden sich beispielsweise in der EP-A 50 265. Selbstverständlich können auch mehrere Vernetzer eingesetzt werden.

Im allgemeinen beträgt der Anteil der Vernetzungsmittel 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der am Aufbau der elastomeren Phasen beteiligten Monomere.

Des weiteren kann man neben den genannten Vernetzungsmitteln auch sogenannte Pfropfvernetzer oder auch pfropfaktive Monomere (graft linking monomers) verwenden, d.h. Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlicher Geschwindigkeit 25 reagieren. Vorzugsweise verwendet man solche Verbindungen, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktiven Gruppen) beispielsweise deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bewirken, daß ein bestimmter Anteil an Doppelbindungen im Kautschuk verbleibt. Pfropft man anschließend auf einen solchen Kautschuk oder auf eine solche Kautschukphase eine weitere Phase auf, so reagieren zumindest einige der noch nicht abgesättigten 30 Doppelbindungen des Pfropfvernetzers mit den Monomeren der neuen Phase, so daß die aufgepfropfte Phase zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft ist.

Solche pfropfaktiven Monomere sind dem Fachmann bekannt. Beispielfhaft seien genannt die Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Carbonsäuren sowie Triallylcyanurat. 35 Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Die pfropfaktiven Monomere können auch als Vernetzungsmittel dienen. Als ein Beispiel von vielen sei hier der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols genannt. Weitere Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in der DE-A 1 260 135 beschrieben.

40 In der Regel setzt man diese pfropfvernetzenden Monomere im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren ein.

Wählt man einen Kautschuk, der aus mehr als zwei Stufen aufgebaut ist, so ist es vorteilhaft, als letzte Stufe eine harte Phase zu verwenden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wählt man als erste Stufe oder Kern eine harte Phase, als zweite Stufe eine weiche Phase und als dritte Stufe eine harte Phase. 45 Bei weiteren, d.h. mehr als drei Stufen, wählt man bevorzugt als weitere Stufen nur harte Phasen oder alternierend eine weiche und eine harte Phase.

Ferner setzt man zweckmäßig beim Aufbau einer harten Phase, die sich zwischen zwei weichen Phasen befindet, in der Regel Monomere ein, die als Pfropfvernetzer wirken. Als Pfropfvernetzer kann man die oben genannten Pfropfvernetzer einsetzen, wobei Allylmethacrylat und Triallylcyanurat bevorzugt sind.

50 Diese Pfropfvernetzer gebraucht man im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 5, bevorzugt von 0,2 bis 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der am Aufbau der harten Phase beteiligten Monomere.

In der Regel wählt man den mittleren Durchmesser der Teilchen der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mehrphasen-Kautschuke im Bereich von 10 bis 5000 nm, bevorzugt von 50 bis 2000 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 700 nm.

55 Die Emulsionspolymerisation von Kautschuken führt man in an sich bekannter Weise durch (s. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XXI,1 (1961), S.133 - 406).

Mehrstufige Polymere sowie deren Herstellung sind beispielsweise in den US-A 3,562,235, DE-A 22 53 689 oder EP-A 113 924 beschrieben.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen verschiedener Kautschuktypen einsetzen.

Den erfindungsgemäßen Formmassen kann man die üblichen Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel beimischen. Zweckmäßig führt man dies nach an sich bekannten Methoden bei der Herstellung der Polymere durch. Der Anteil dieser Stoffe beträgt in der Regel bis zu 60, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Verbindungen.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Antistatika, Flammenschutzmittel sowie faser- oder teilchenförmige Füll- bzw. Verstärkungstoffe.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den erfindungsgemäßen Formmassen zugesetzt werden können, sind z.B. sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite und Abkömmlinge und substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die man im allgemeinen in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzen kann. Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, den Polymeren zusetzen kann, sind beispielsweise Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Geeignete Farbstoffe sind organische Farbstoffe wie Anthrachinonrot, organische Pigmente und Lacke wie Phthalocyaninblau, anorganische Pigmente wie Titandioxid und Cadmiumsulfid. Als Weichmacher seien Dioctylphthalat, Dibenzylphthalat und Butylbenzylphthalat genannt.

Als Flammenschutzmittel kann man die üblichen Präparate oder Kombinationen davon einsetzen wie roten Phosphor, Phosphor-Verbindungen wie die Ester der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure, von Phosphon- und Phosphinsäure sowie tertiäre Phosphine und Phosphinoxide, beispielsweise Triphenylphosphinoxid, halogenierte organische und anorganische Verbindungen wie Tetrabrom-bisphenol-A-polycarbonat, Metalloxide wie Antimontrioxid, Fluor-Verbindungen wie Polytetrafluorethylen sowie weitere an sich bekannte Flammenschutzmittel.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt. Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser beträgt in der Regel 5 bis 100 µm, bevorzugt 6 bis 20 µm. Nach ihrer Einarbeitung weisen die faserförmigen Füllstoffe vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 10 mm, insbesondere 0,1 bis 6 mm, besonders bevorzugt 3 bis 6 mm, auf. Man kann aber auch Endlosfasern (rovings) verwenden.

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Glaskugeln, Wollastonit, Calciumcarbonat, Quarzmehl, Silicium- und Bornitrid, Mineralfasern, Aluminiumoxidfasern und Glimmer. Ferner seien Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken K 102 der Fa. Transmet. Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe (z.B. nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen können, genannt, wobei die Aluminiumflocken K 102 der Fa. Transmet. Corp. bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Mischungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumflocken, Kohlenstofffasern, Leitfähigkeitsruß und nickelbeschichteten C-Glasfasern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber den bekannten Verfahren dadurch aus, daß während des Mischvorganges die thermische Belastung der Polymere deutlich reduziert wird, was zu verbesserten Eigenschaften, insbesondere der Kerbschlagzähigkeit, der Schlagzähigkeit sowie den optischen Eigenschaften, u.a. beim Glanz, führt.

Durch die Rückwärtsentgasung, d.h. die Entgasung vor der Einmischstelle des Kautschuks, hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil gegenüber bestehenden Verfahren, daß eine gleichmäßigere Temperaturverteilung über die gesamte (Haupt)Extruderschnecke erreicht wird, was sich nach bisherigen Beobachtungen in der nicht oder nur in geringem Ausmaß vorhandenen Gelbstichigkeit äußert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß durch die Kombination von Rückwärts- und Vorwärtsentgasung die Entweichgeschwindigkeit des Wasserdampfes reduziert wird und somit Rückhalteschnecken in den Entgasungsdomen entbehrlich sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen zeichnen sich durch eine homogenere Vermischung der einzelnen Komponenten aus, was sich bei den erfindungsgemäßen Formmassen in der verbesserten multiaxialen Zähigkeit äußert.

Ein weiterer Vorteil liegt in der mechanischen Entfernung nur eines Teils des im eingesetzten Kautschuk enthaltenen Wassers. Hierdurch erreicht man einen höheren Durchsatz an Kautschuk bei gleichzeitig verringerter Energieaufnahme.

Beispiele 1 bis 3

Die in den folgenden Beispielen erhaltenen Granulate wurden auf einer Spritzgußmaschine (Allrounder, Fa. Arburg) bei einem Druck von 45 kN und einer Temperatur von 235 °C zu Schulterstäben, wie sie für Festigkeitsmessungen nach DIN 53 455 verwendet werden, verspritzt. Zur Messung der multiaxialen Zähigkeit wurde bei einer Temperatur von 280 °C verspritzt. Zur Messung der Kerbschlagzähigkeit wurden Schulterstäbe bei 220 °C, 250 °C und bei 280 °C hergestellt.

Zur Qualitätsprüfung wurden die folgenden Eigenschaften gemessen:

- Lichttransmission nach DIN 5063-T3 an 3 mm dicken Platten
- Vicat-Erweichungstemperatur B/50 (°C) nach DIN 53 460
- Schlagzähigkeit (Charpy) nach DIN 53 453
- Kerbschlagzähigkeit (Charpy) nach DIN 53 453
- Zugfestigkeit nach DIN 53 455
- multiaxiale Zähigkeit nach DIN 53 443
- Volumenfließindex MVI 230/3,8 nach DIN 53 735, wobei nach der PMMA-Formmassennorm DIN 7 745 der Volumenfließindex bei 230 °C/3,8 kg bestimmt wird.

Beispiel 1

Herstellung eines Kautschuks

Eine Mischung bestehend aus 16,2 kg deionisiertem Wasser, 93 g einer 60 gew.-%igen Dioctylnatrium-sulfo-succinat-Lösung, 6 g Ammoniumpersulfat, 3,67 kg n-Butylacrylat, 800 g Styrol, 20 g 1,4-Butandiol-dimethacrylat und 30 g Allylmethacrylat wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde zu dieser Reaktionsmischung bei 90 °C eine weitere, getrennt hergestellte Mischung bestehend aus 840 g deionisiertem Wasser, 2,38 kg Methylmethacrylat und 9 g n-Dodecylmercaptan hinzugefügt. Dann wurde die gesamte Mischung bei 95 °C auspolymerisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur hatte die Polymerdispersion einen Feststoffgehalt von 29 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 150 nm.

Jeweils 2 l dieser Polymerdispersion wurden bei 78 °C innerhalb von 6 min zu 4 l einer 0,3 gew.-%igen Calciumformiat-Lösung gegeben. Anschließend wurde auf 90 °C erhitzt und 30 min gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 65 °C abgekühlt. Danach wurde der koagulierte Latex abfiltriert und mit 3 l deionisiertem Wasser gewaschen. Der so erhaltene koagulierte Kautschuk hatte einen Feststoffgehalt von 62 Gew.-%.

Beispiel 2

Compoundierung von PMMA mit koaguliertem Kautschuk

8,7 kg/h des in Beispiel 1 erhaltenen Kautschuks wurden in einem Extruder (ZSK 30, Fa. Werner & Pfleiderer; Seitenextruder) mit einer auf der Hälfte der Länge des Extruders angebrachten Stopfschnecke mechanisch entwässert. Das Gehäuse des Extruders wurde auf Raumtemperatur gekühlt; die Drehzahl der Schnecke betrug 200 U/min. Dabei wurden aus dem Kautschuk stündlich 2,6 kg Wasser entfernt.

Der teilentwässerte Kautschuk wurde in die Polymerschmelze einer PMMA-Formmasse (hergestellt aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat; MVI = 2,4 cm<sup>3</sup>/10 min) über eine Einmischstelle in einen zweiten Extruder (Hauptextruder, ZSK 30, Fa. Werner & Pfleiderer) kontinuierlich eingetragen. Pro Stunde wurden 6,6 kg PMMA in den Hauptextruder eingebracht. Die Gehäuse des Hauptextruders wurden auf 240 °C erhitzt, die Schneckendrehzahl betrug 200 U/min. An einer Entgasungsstelle vor der Einmischstelle wurde bei vermindertem Druck von 40 kPa 0,7 kg/h Wasser entfernt. Die restliche Wassermenge sowie andere flüchtige Anteile wurden in einer Entgasungsstelle nach der Einmischstelle bei vermindertem Druck von 4 kPa entfernt. Die Polymermischung wurde über eine Lochdüse ausgetragen, gekühlt und anschließend granuliert. Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften ergab folgende Werte:

Lichttransmission:	92 %
Vicat-Erweichungstemperatur B:	90 °C
Schlagzähigkeit:	80 kJ/m <sup>2</sup>
Kerbschlagzähigkeit:	4 kJ/m <sup>2</sup>
Zugfestigkeit:	1500 N/mm <sup>2</sup>

## Beispiel 3

## Compoundierung von SAN mit koagulierte Kautschuk

71,4 kg/h eines Kautschuks aufgebaut aus 60 Gew.-% eines Kerns aus 98 Gew.-% Butylacrylat und 2 Gew.-% des Acrylsäureesters des Tricyclodecylalkohols sowie 40 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril (hergestellt nach dem in der EP-A 6503 beschriebenen Verfahren gemäß Beispiel 1 (a1) und (a2) mit dem Unterschied, daß anstelle der Calciumchloridlösung eine 0,7 gew.-%ige Magnesiumsulfatlösung als Fällmittel verwendet wurde) mit einem Restwassergehalt von 29,8 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks) wurden in einem Extruder (ZDSK 35, Fa. Werner & Pfleiderer; Seitenextruder) mechanisch entwässert. Das Gehäuse des Extruders wurde auf Raumtemperatur gekühlt; die Drehzahl der Schnecke betrug 200 U/min. Dabei wurden aus dem Kautschuk stündlich 13,3 kg Wasser entfernt.

Der teilentwässerte Kautschuk wurde in die Polymerschmelze eines Copolymeren ("SAN") aufgebaut aus Styrol (65 Gew.-%) und Acrylnitril (35 Gew.-%) und einer Viskositätszahl von 78 dl/g (gemessen als 0,5 %ige Lösung in Dimethylformamid bei 23 °C) über eine Einmischstelle in einen zweiten Extruder (Hauptextruder, ZSK 53, Fa. Werner & Pfleiderer) kontinuierlich eingetragen. Pro Stunde wurden 50 kg des Copolymeren SAN in den Hauptextruder eingebracht. Das Gehäuse des Hauptextruders wurde auf 250 °C erhitzt, die Schneckendrehzahl betrug 250 U/min. An einer Entgasungsstelle vor der Einmischstelle wurde bei vermindertem Druck von 50 kPa 8,24 kg/h Wasser entfernt. Die restliche Wassermenge sowie andere flüchtige Anteile wurden in einer Entgasungsstelle nach der Einmischstelle bei vermindertem Druck von 50 kPa entfernt. Die Polymermischung wurde über eine Lochdüse ausgetragen, gekühlt und anschließend granuliert.

## Vergleichsbeispiel

## Compoundierung von SAN mit koagulierte Kautschuk ohne Rückwärtsentgasung

Der Versuch aus Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß sich keine Entgasungsstelle vor der Einmischstelle im Hauptextruder befand, d.h., daß keine Rückwärtsentgasung durchgeführt wurde.

Tabelle 1:

Physikalische Eigenschaften der Formmassen aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel

5

	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel
Vicaterweichungstemperatur	85°C	85°C
MVI (220°C/10 kg)	4,3 cm <sup>3</sup> /min	<2 cm <sup>3</sup> /min
10 Kerbschlagzähigkeit		
220°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	24 kJ/m <sup>2</sup>	10 kJ/m <sup>2</sup>
250°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	28 kJ/m <sup>2</sup>	18 kJ/m <sup>2</sup>
280°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	31 kJ/m <sup>2</sup>	29 kJ/m <sup>2</sup>
15 220°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	8 kJ/m <sup>2</sup>	6 kJ/m <sup>2</sup>
250°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	7 kJ/m <sup>2</sup>	7 kJ/m <sup>2</sup>
280°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	12 kJ/m <sup>2</sup>	9 kJ/m <sup>2</sup>
multiaxiale Zähigkeit	33 Nm	25 Nm
Glanzbewertung	1-	2
20 MgSO <sub>4</sub> -Gehalt	0,10 Gew.-%	0,15 Gew.-%

<sup>1</sup> = Verarbeitungstemperatur des Testkörpers

<sup>2</sup> = Temperatur bei der Messung

25

Zur Glanzbewertung: 1 = hochglänzend (100 % Reflexion), 5 = matt (10 % Reflexion)

30

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähmodifizierten Thermoplasten durch Compoundierung von mechanisch teilweise entwässerten Kautschuk-Latices in thermoplastische Polymere oberhalb der Erweichungspunkte der thermoplastischen Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kautschuke vor der Einmischung in die thermoplastischen Polymere in einem Extruder teilweise entwässert und das verbliebene Restwasser während der Compoundierung durch Entgasungsvorrichtungen vor und nach der Einmischstelle entfernt.
- 40 2. Verwendung der schlagzähmodifizierten Thermoplaste gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
3. Formkörper erhältlich aus den schlagzähmodifizierten Thermoplasten gemäß Anspruch 1.

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5458

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-2 037 784 (BADISCHE ANILIN- & SODA FABRIK AG.) * das ganze Dokument *	1-3	C08J3/00 B29C47/76
Y	US-A-4 136 251 (BICE A.R.) * Ansprüche 1,3,8,9 * * Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 24 * * Abbildungen 1,2 *	1-3	
Y	US-A-4 148 991 (SKIDMORE R.H.) * Anspruch 1 * * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 17 *	1-3	
A	EP-A-0 153 587 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1,6,7 * * Seite 6, Zeile 4 - Zeile 17 *	1-3	
A	US-A-4 740 560 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Anspruch 1 * * Spalte 7, Zeile 46 - Spalte 8, Zeile 8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08J B29C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 04 DEZEMBER 1992	
		Prüfer NIAOUNAKIS M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

European Patent Office

EUROPEAN PATENT APPLICATION

- (11) Publication number: 0 534 235 A1
- (21) Application number: 92115458.9
- (22) Date filed: September 10, 1992
- (30) Convention priority: Sept. 25, 1991 DE 4131872
- (43) Publication date of application: 3/31/93 Patentblatt 93/13
- (71) Applicant: BASF AG
- (72) Inventors: Farwerck, Karl-Peter et al.
- (54) Foreign title: **Verfahren zur Herstellung  
schlagzähmodifizierter Thermoplaste**

**Process for producing impact strength-modified thermoplastics**

The present invention pertains to an improved process for producing impact-modified thermoplastics by compounding mechanically partially dewatered rubber latices into thermoplastic polymers above the softening point of the thermoplastic polymers.

The admixture of rubber-like polymers with thermoplastics for impact modification of thermoplastics has long been known. Usually in such case the mixing process is performed on an extruder. Since, as a rule, as a result of its manufacturing, the rubber to be compounded is obtained as an aqueous dispersion, processes for removal of water in extruders have been developed.

In DE-A 2,037,784 a process is described for incorporation of rubber into a thermoplastic plastic, in which rubber is precipitated from a latex, mechanically dried, and mixed into the thermoplastic plastic at temperatures above the softening point of the latter. In this process, before mixing into the thermoplastic plastic, the rubber is partially dried. Then the remaining water is removed during or after mixing into the thermoplastic. A disadvantage of this process is that the contaminants present in the rubber remain in the end product. Furthermore, the rubber and the thermoplastic polymer are not mixed homogeneously enough, which leads to unsatisfactory values for some physical properties such as impact strength, notch impact strength, multiaxial toughness or luster.

Other known processes or devices for mechanical dewatering of moist latices, for example those described in US-A 4,110,843 and in *Advances in Polymer Chemistry* 3 (1983) 41, have the drawbacks that the electrolytes present in the latices are not adequately removed and as a result of the high operating temperatures damage can occur to the rubber, for example by hydrolysis.

Therefore the invention was based on the goal of finding a process that does not have the drawbacks mentioned.

Correspondingly an improved process for producing high impact modified thermoplastics by compounding mechanically partially dewatered rubber latices in thermoplastic polymers above the softening point of the thermoplastic polymers was discovered, in that before mixing into the thermoplastic polymers, the rubbers are partially dewatered in an extruder and the residual water is removed during the compounding by degassing devices before and after the mixing-in site.

The process in accordance with the invention is advantageously performed such that in a side extruder the rubber is mechanically partially dewatered and the end of this extruder opens into another (principal) extruder, in which the rubber is mixed in with the thermoplastic polymer.

It is essential in this process that at least one degassing site is introduced in the main extruder before and after the mixing-in site.

Advantageously in the side extruder in the region of the middle third of the extruder a retaining screw is introduced, on which part of the water located in the rubber and constituents dissolved therein as electrolytes are removed. As a rule, 0.1 to 90, preferably 20 to 70, especially preferably 50 to 65 wt% of the water contained in the rubber is removed in the side extruder.

The temperature in the side extruder is generally selected such that the emergence temperature of the partially dewatered rubber is not more than 100°C, preferably not more than 80°C. In general no heat is introduced from the outside, but preferably the housing is cooled to room temperature using methods known in and of themselves.

As a rule the partial dewatering is achieved by pressure buildup on stagnation elements. The corresponding measures for this purpose are well known to the expert.

Depending on the rheologic behavior of the rubber, the pressure can be built up by different arrangements of screw and

kneading elements. For example, retaining effects can be achieved by installation of the following elements known to the expert: screw elements with very small pitch in the feed direction – neutral kneading blocks with broad kneading disks (non-conveying) – kneading blocks with a kneading slide staggering that corresponds to a pitch against the direction of conveyance – kneading elements with pitch against the direction of conveyance. The damming effect can be further controlled by the combination of these elements as well as by their length.

In general the water is allowed to escape through packing screws, wherein the rubber is retained. As a rule it is sufficient to supply a stuffing screw in the region of half the length of the extruder.

The positioning of the side extruder on the main extruder is not critical. In general, the range of the center one-third of the length of the main extruder is preferred.

In the main extruder advantageously the predominant part of the residual water is removed, especially 30-99%, particularly preferably 60-90 wt%, over a degassing site before the mixing-in site, i.e., part of the water is transported opposite the direction of the melt stream ("backwards degassing"). As a rule it is advantageous that the degassing is performed before the mixing-in site at reduced pressure in the range of 90 kPa to 1 kPa, preferably 75 to 10 kPa. The degassing site is generally introduced in the first third of the length of the extruder; particularly preferably the transition range is located between the first and the second one-third, and preferably between one-ninth and three-ninths of the length of the extruder before the mixing-in site.

The remaining residual water and other volatile constituents are preferably removed by degassing after the mixing-in site, preferably through a degassing site. The degassing site is advantageously introduced in the region of the last one-sixth of the length of the main extruder. As a rule here also, degassing

is advantageously performed at a reduced pressure of 90 to 1, especially 75 to 10 kPa.

As a rule the temperature in the main extruder is selected above the softening point of the thermoplastic. Preferably, temperatures in the range above 180°C are selected, particularly preferably above 200°C. The upper limit of the temperature range depends on the composition of the polymer used. Temperatures are preferably used in which no damage takes place to the thermoplastic polymer and the rubber. In general, temperatures in the range of 180 to 350°C are selected.

The type of extruder is not critical. In addition to commercial single-screw extruders, double-screw extruders may also be used, which may be co-rotating and intermeshing, as well as oppositely rotating, combing and non-combing. The corresponding screw and kneading elements are selected depending on the rheologic behavior of the rubber and thermoplastic polymer. The degassing sites are generally provided with the stuffing screws customary in practice. The selection of the individual elements and their arrangement in the extruder are well known to the expert.

For the process in accordance with the invention, theoretically it is possible to use all thermoplastic polymers, wherein, in general, amorphous polymers are preferred. The following may be mentioned as examples: polymethyl methacrylate; copolymers of methyl methacrylate and homologous C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters of (meth)acrylic acid; copolymers of styrene and acrylonitrile (SAN polymers) as well as made of styrene and methyl methacrylate, butadiene, maleic anhydride,  $\alpha$ -methylstyrene, ring-alkylated and ring-chlorinated styrenes; polystyrene; polyvinyl chloride; copolymers of vinyl chloride with vinylidene chloride, propylene, and vinyl esters; polymethyl methacrylate and SAN polymers are preferred.

As rubbers it is possible to use, for example, natural

rubber, polybutadiene, ethylene propylene rubbers, polyorganosiloxanes ("silicone rubbers"), polyisoprene, copolymers of butadiene, styrene, and acrylonitrile, polyethyl acrylate, polybutyl acrylate, polyethylhexyl acrylate, and copolymers of acrylate esters with butadiene, styrene, acrylonitrile, and vinyl ethers.

The fraction of rubber in the total molding composition is selected, as a rule, in the range of 5 to 95, preferably 10 to 50 wt%.

In general, acrylate and butadiene rubbers produced by emulsion polymerization are used.

Suitable rubbers as a rule are polymers built up in one stage and several stages, preferably those composed in several stages. These generally consist of an inner, elastomeric core and an outer, hard, non-elastomeric envelope. Furthermore, such rubbers can be used that are built up from several alternating elastomeric and non-elastomeric steps, with the specification that the last step is a non-elastomeric envelope.

The monomers of the elastomeric phases are generally selected such that the elastomer has a glass transition temperature of less than 10°C. For this purpose the elastomeric phase is composed as a rule, in the case of acrylate-based rubbers, to the extent of at least 90 wt%, preferably at least 96 wt%, of monofunctional ethylenically unsaturated monomers. In other words, monomers that are free radical-polymerizable or copolymerizable, and that contain only one polymerizable group, for example a vinyl, a vinylidene, or an ethylidene group.

At least half of these monomers, preferably 60 to 99.8% wt%, generally consist of C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl-, preferably C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyl esters of acrylic acid such as ethyl acrylate, butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate.

As comonomers in the elastomer phases one selects for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyl carbazole, vinyl acetate, vinyl propionate, and vinyl esters of additional fatty

acids with 4 to 20 C atoms such as vinyl butyrate, acrylonitrile, methacrylonitrile, esters of methacrylic, maleic, fumaric and itaconic acids, substituted (meth)acrylamides, and olefins such as ethylene.

For the build-up of the non-elastomeric (hard) phase of the rubber, as a rule methyl methacrylate and/or styrene is selected as monomers. These monomers can also be copolymerized. As comonomers in general acrylic and methacrylic acid are suitable, as well as their C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters, acrylonitrile, methacrylonitrile, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl and N-aryl-substituted acrylamides and methacrylamides, such as N-phenyl-acrylamide, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-, N-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl-, and N-aryl-substituted maleimides such as N-methylmaleimide, N-cyclohexylmaleimide, N-phenylmaleimide, maleic anhydride,  $\alpha$ -methylstyrene, and vinyl acetate.

As a rule, the fraction of methyl methacrylate or styrene in such polymerizations amounts to 60 to 100 wt%, and the share of the comonomers is generally selected in the range of 0 to 40 wt%.

The monomers are preferably selected such that the hard phase has a glass transition temperature of at least 60°C.

The fraction of non-elastomeric hard phases is generally selected in the range of 20 to 80, preferably of 25 to 50 wt%, based on the total weight of the multiphasic rubber.

As butadiene-based rubbers, in general homo- or copolymers of butadiene with up to 35 wt% ethylenically unsaturated comonomers polymerizable with this, such as ethylene, propylene, styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, and C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylates are selected.

Furthermore, in building up the elastomeric phases, all rubbers, especially acrylate and butadiene rubbers, and cross linking agents may be used. The following cross linkers may be mentioned as examples: divinyl benzene, butanediol dimethacrylate, hexanediol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, pentaerythritol



tetra-acrylate, and pentaerythritol tetramethacrylate. Additional cross linkers are found, for example, in EP-A 50,265. Naturally, several cross linkers may also be used.

In general, the fraction of the cross linking agent amounts to 0.05 to 10 wt%, especially 0.1 to 5 wt%, based on the weight of the monomers involved in the build-up of the elastomeric phases.

Furthermore, in addition to the cross linking agents mentioned, so-called graft cross linkers or graft-active monomers (graft linking monomers) may also be used, i.e., monomers with at least two polymerizable double bonds that react at different speeds during polymerization. Preferably compounds are used in which at least one reactive group polymerizes with about the same speed as the other monomers, while the other reactive group (or reactive groups) polymerizes (polymerize) distinctly more slowly.

The different polymerization speeds mean that a certain fraction of double bonds remains in the rubber. If an additional phase is subsequently grafted onto such a rubber or such a rubber phase, at least some of the not yet saturated double bonds of the graft cross linker react with the monomers of the new phase, so that the grafted-on phase is at least partially linked with the grafting base over chemical bonds.

Such graft-active monomers are known to the expert. As examples it is possible to mention the allyl esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids such as allyl acrylate, allyl methacrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diallyl itaconate, or the corresponding monoallyl compounds of these carboxylic acids as well as triallyl cyanurate. In addition, there are a number of additional graft cross linking monomers; for more details reference is made here for example to U.S. Patent No. 4,148,846.

Graft-active monomers can also serve as cross linking agents. As an example of many of these, the acrylic acid ester of tricyclodecenyl alcohol may be mentioned. Additional

compounds of this type are described, for example, in DE-A 1,260,135.

As a rule these graft-cross linking monomers are used in the range of 0 to 10 wt%, preferably 0.2 to 4 wt%, based on the total weight of the monomers.

If a rubber is selected that is built up from more than two steps, it is advantageous to use a hard phase as the last step. In a further preferred embodiment, a hard phase is selected as the first step or core, a soft phase as the second step, and a hard phase as the third step. In the case of additional steps, i.e., more than three steps, only hard phases or alternately a soft phase and a hard phase are preferably selected as additional steps.

In addition, in building up a hard phase that is located between two soft phases, as a rule monomers are selected that act as graft cross linkers. It is possible to use as graft cross linkers the above-mentioned graft cross linkers, wherein allyl methacrylate and triallyl cyanurate are preferred.

These graft cross linkers are generally used in the range of 0.1 to 5, preferably 0.2 to 4 wt%, based on the total weight of the monomers involved in the build-up of the hard phase.

As a rule the mean diameters of the particles of the multiphase rubbers used in the process in accordance with the invention is selected in the range of 10 to 5000 nm, preferably 50 to 2000 nm, especially preferably 100 to 700 nm.

The emulsion polymerization of rubbers is performed in a manner known in and of itself (See Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*, Vol. XXI, 1 (1961), p. 133-406).

Multistep polymers as well as their preparation are described, for example, in US-A 3,562,235, DE-A 2,253,689, or EP-A 113,924.

Naturally, mixtures of various rubber types may also be used.

The usual additives and processing aids can be mixed with

the molding compositions in accordance with the invention. Advantageously this is performed according to methods known in the manufacturing of the polymers. The fraction of these substances as a rule amounts to up to 60 wt%, preferably up to 30 wt%, based on the total weight of the compounds used.

The usual additives are, for example, stabilizers and oxidation retardants, agents against decomposition and decomposition by ultraviolet light, lubrication and mold release agents, dyes, pigments, plasticizers, antistatic agents, flame protectants as well as fibers or particulate fillers and reinforcers.

Oxidation retardants and heat stabilizers that can be added to the molding compositions in accordance with the invention are, for example, sterically hindered phenols, hydroquinones, phosphites and derivatives, and substituted representatives of this group and mixtures of these compounds, preferably in quantities up to 5 wt% based on the weight of the mixture.

Examples of UV stabilizers are substituted resorcinols, salicylates, benzotriazoles, and benzophenones, which can generally be used in quantities up to 1 wt% based on the weight of the mixture. Lubricants and mold release agents, which can generally be added up to 1 wt%, based on the weight of the mixture, to the polymers, are for example stearic acid, stearyl alcohol, stearic acid alkyl esters and amides, as well as esters of pentaerythritol with long-chain fatty acids. Suitable dyes are organic dyes such as anthraquinone red, organic pigments and lacquers such as phthalocyanin blue, inorganic pigments such as titanium dioxide and cadmium sulfide. Dioctylphthalate, dibenzyl phthalate, and butylbenzyl phthalate may be named as plasticizers.

As flame retardants the usual preparations or combinations thereof may be used, such as red phosphorus, phosphorus compounds such as esters of phosphoric acid, of phosphorous acid, of phosphonic and phosphinic acid, as well as tertiary phosphines

and phosphine oxides, for example triphenylphosphine oxide, halogenated organic and inorganic compounds such as tetrabromobisphenol A-polycarbonate, metal oxides such as antimony trioxide, fluorine compounds such as polytetrafluoroethylene, and additional inherently known flame retardants.

As reinforcing fillers it is possible to mention, for example, potassium titanate whiskers, carbon fibers, and preferably glass fibers. The glass fibers used may be made of E-, A-, or C-glass and are preferably finished with a slip and an adhesion agent. Their diameter generally amounts to 5 to 100  $\mu\text{m}$ , preferably 6 to 20  $\mu\text{m}$ . After their incorporation, the fibrous fillers preferably have a mean length of 0.05 to 10 mm, especially 0.1 to 6 mm, particularly preferably 3 to 6 mm. However, endless fibers (rovings) can also be used.

Other suitable fillers are, for example, glass beads, wollastonite, calcium carbonate, quartz flour, silicon and boron nitride, mineral fibers, aluminum oxide fibers, and mica. Furthermore, metal flocs (e.g., K 102 aluminum flocs from the firm of Transmet Corp.), metal powders, metal fibers, metal-coated fillers (e.g., nickel-coated glass fibers) and other additives that are able to shield electromagnetic waves may be mentioned, wherein the K 102 aluminum flocs from the firm of Transmet Corp. are preferred. Mixtures selected from the group consisting of aluminum flocs, carbon fibers, conductivity carbon, and nickel-coated C-glass fibers are particularly preferred.

The process in accordance with the invention is carried out in contrast to the known processes by the fact that during the mixing process the thermal loading of the polymer is distinctly reduced, which leads to improved properties, especially of notch impact strength, impact strength, and optical properties, among others the luster.

As a result of the backwards degassing, i.e., degassing in front of the mixing-in site of the rubber, the process according to the invention has the advantage over existing processes that a

uniform temperature distribution is achieved over the entire (main) extruder screw, which according to previous observation is expressed by the presence of little or no yellow tinge.

The process in accordance with the invention is furthermore characterized by the fact that as the result of the combination of backwards and forwards degassing, the escape rate of water vapor is reduced and thus retaining screws in the degassing mandrels can be dispensed with.

The molding compositions produced in accordance with the process of the invention are characterized by a more homogeneous mixing of the individual components, which is expressed by improved multiaxial toughness in the molding compositions in accordance with the invention.

A further advantage consists of the mechanical removal of only part of the water contained in the rubber used. In this way a higher rubber throughput is obtained with simultaneously reduced energy uptake.

#### **Examples 1 to 3**

The granulates contained in the following examples were molded on an injection molding machine (Allrounder, Arburg Co.) at a pressure of 45 kN and a temperature of 235°C into shoulder rods, as are used for strength measurements according to DIN 53,455. For measuring the multiaxial toughness, injection molding was performed at a temperature of 280°C. For measuring the notch impact strength, shoulder rods were manufactured at 220°C, 250°C, and 280°C.

For quality testing, the following properties were measured:

- light transmission according to DIN 5063-T3 on 3 mm thick plates
- Vicat softening temperature B/50 (°C) according to DIN 53,460
- impact strength (Charpy) according to DIN 54,453
- notch impact strength (Charpy) according to DIN 53,453
- tensile strength according to DIN 53,455

-- multiaxial tenacity according to DIN 53,443  
-- volume flow index MVI 230/3.8 according to DIN 53,735, wherein according to the PMMA molding composition standard DIN 7,745, the volume flow index is determined at 230°C/3.8 kg.

### **Example 1**

Preparation of a rubber

A mixture consisting of 16.2 g deionized water, 93 g of a 60 wt% dioctyl sodium sulfosuccinate solution, 6 g ammonium persulfate, 3.67 kg n-butyl acrylate, 800 g styrene, 20 g 1,4-butanediol dimethacrylate and 30 g alkyl methacrylate was heated under nitrogen and under agitation to 80°C. After the exothermic reaction stopped, an additional, separately prepared mixture consisting of 840 g deionized water, 2.38 kg methyl methacrylate, and 9 g n-dodecylmercaptan was added to this reaction mixture. Then the total mixture was finish-polymerized at 95°C. After cooling to room temperature the polymer dispersion had a solid content of 29 wt%. The mean particle diameter was 150 nm.

In each case 2 L of this polymer dispersion were added at 78°C within 6 min to 4 L of a 0.3 wt% calcium formate solution. Then the mixture was heated to 90°C and agitated for 30 min. Then the reaction mixture was cooled to 65°C. Then the coagulated latex was filtered off and washed with 3 L deionized water. The coagulated rubber obtained in this way had a solids content of 62 wt%.

### **Example 2**

Compounding of PMMA with coagulated rubber

8.7 kg/hr of the rubber obtained in Example 1 were dewatered in an extruder (ZSK 30, firm of Werner & Pfleiderer; side extruder) mechanically with a stuffing screw applied to half the length of the extruder. The housing of the extruder was cooled to room temperature; the rotation speed of the screw was 200 rpm.

In this process, 2.6 kg water per hour were removed from the rubber.

The partially dewatered rubber was continuously introduced into the polymer melt of a PMMA molding composition (prepared from 99 wt% methyl methacrylate and 1 wt% methyl acrylate; MVI = 2.4 cm<sup>3</sup>/10 min) over a mixing-in site into a second extruder (principal extruder, ZSK 30, firm of Werner & Pfleiderer). Each hour, 6.6 kg PMMA were introduced into the main extruder. The housing of the main extruder was heated to 240°C, the screw rotation speed was 200 rpm. At a degassing site for the mixing-in site, at a reduced pressure of 40 kPa, 0.7 kg/hr water was removed. The remaining water quantity and other volatile fractions were removed at a degassing site after the mixing-in site under a reduced pressure of 4 kPa. The polymer mixture was removed over a perforated nozzle, cooled, and then granulated. Determination of the physical properties gave the following values:

Light transmission:	92%
Vicat softening temperature	90°C
B:	80 kJ/m <sup>2</sup>
Impact strength:	4 kJ/m <sup>2</sup>
Notch impact strength:	1500 N/mm <sup>2</sup>
Tensile strength:	

### Example 3

Compounding of SAN with coagulated rubber

71.4 kg/hr of a rubber composed of 60 wt% of a core of 98 wt% butyl acrylate and 2 wt% of the acrylic acid ester of tricyclodecenyl alcohol and 40 wt% of the graft envelope of 75 wt% styrene and 25 wt% acrylonitrile (prepared according to the process described in EP-A 6503 according to Example 1 (a1) and (a2) that instead of the calcium chloride solution, a 0.7 wt% magnesium sulfate solution was used as the precipitant) with a residual water content of 29.8 wt% (based on the total weight of the rubber) were mechanically dewatered in an extruder (ZDSK 35, Werner & Pfleiderer Co.; side extruder). The housing of the extruder was pulled to room temperature; the rotation speed of

the screw was 200 rpm. 13.3 kg water per hour was removed from the rubber.

The partially dewatered rubber was continuously introduced into the polymer melt of the copolymer ("SAN") made up of styrene (65 wt%) and acrylonitrile (35 wt%) and a viscosity coefficient of 78 dl/g (measured as 0.5% solution in dimethylformamide at 23°C) over a mixing-in site into a second extruder (main extruder, ZSK 53, Werner & Pfleiderer Co.). Each hour, 50 kg of the SAN polymer was introduced into the main extruder. The housing of the main extruder was heated to 250°C, and the screw rotation speed was 250 rpm. At a degassing site before the mixing-in site, water was removed at 8.24 kg/hr under a reduced pressure of 50 kPa. The residual water volume and other volatile fractions were removed in a degassing site after the mixing-in site at a reduced pressure of 50 kPa. The polymer mixture was removed over a perforated nozzle, cooled, and then granulated.

#### **Comparison Example**

Compounding of SAN with coagulated rubber without backwards degassing

The experiment from Example 3 was repeated, but with the difference that no degassing site was present in front of the mixing-in site in the main extruder, i.e., no reverse degassing was performed.

Table 1  
**Physical properties of the molding compositions from Example 3  
and the comparison example**

	Example 3:	Comparison example:
Vicat softening temp.	85°C	85°C
MVI (220°C/10 kg)	4.3 cm <sup>3</sup> /min	<2 cm <sup>3</sup> /min
Notch impact strength		
220°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	24 kJ/m <sup>2</sup>	10 kJ/m <sup>2</sup>
250°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	28 kJ/m <sup>2</sup>	18 kJ/m <sup>2</sup>
280°C <sup>1</sup> / 23°C <sup>2</sup>	31 kJ/m <sup>2</sup>	29 kJ/m <sup>2</sup>
220°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	8 kJ/m <sup>2</sup>	6 kJ/m <sup>2</sup>
250°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	7 kJ/m <sup>2</sup>	7 kJ/m <sup>2</sup>
280°C <sup>1</sup> / 0°C <sup>2</sup>	12 kJ/m <sup>2</sup>	9 kJ/m <sup>2</sup>
Multiaxial tenacity	33 Nm	25 Nm
Luster rating	1-	2
MgSO <sub>4</sub> content	0.10 wt%	0.15 wt%



- <sup>1</sup> = Processing temperature of the test piece  
<sup>2</sup> = Temperature during measurement

For luster evaluation: 1 = highly lustrous (100% reflection), 5 = flat (10% reflection).

### Claims

1. Process for producing impact-modified thermoplastics by compounding of mechanically partially dewatered rubber latices into thermoplastic polymers above the softening points of the thermoplastic polymers, characterized in that the rubbers, before mixing into the thermoplastic polymers, are partially dewatered and the remaining residual water is removed during compounding through degassing devices before and after the mixing-in site.

2. Use of the impact-modified thermoplastics according to Claim 1 for producing molded articles.

3. Molded articles obtainable from the impact-modified thermoplastics according to Claim 1.

Translation No.: IIT-157  
Date translated: 10/19/98

cc: G. Dougherty  
R. Hermenau  
D. McDonald  
J. Rosedale  
SH Library